



16 ABO 1974

P.- 57.816

"Polymer Print"

427084

B41N

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ELECTROGRAPHIC CORPORATION

entidad norteamericana

establecida en 20 North Wacker Drive, Chicago,
Illinois 60606, Estados Unidos de América

por: "UN METODO DE FABRICACION DE UNA PLACA DE IMPRESION
FOTOGRAFADA"

(Clase Internacional B41n)

16 AGO 1974

La presente invención se refiere a placas de impresión.

Hasta ahora, se ha propuesto la fabricación de placas de impresión usando un método que implica varias operaciones separadas. Primero se forma un molde negativo poniendo en contacto con una resina moldeable una placa original, hecha generalmente de un metal tal como cobre, zinc, etc, o un material plástico, y sometiendo la combinación a calor y presión. Después se prepara la placa de impresión a partir del molde negativo, ya sea por una segunda operación de moldeo o por una técnica de galvanoplastia.

Se han usado polímeros de vinilo, tales como polícloruros de vinilo y copolímeros de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, como material del molde negativo para producir placas de alta calidad, tal como las que se requieren para reproducción en tetracromía. Con estos materiales de molde se pueden preparar placas que contienen hasta 39-59 líneas de carácter por centímetro. Sin embargo, un problema asociado con el uso de materiales de molde vinílicos es su tendencia a la distorsión cuando se exponen a temperaturas elevadas, tales como mayores de aproximadamente 46°C. Esto ha requerido que las placas de impresión preparadas a partir del molde se preparen por una técnica de galvanoplastia que funcione a baja temperatura,



o por una técnica de moldeo de polímero en la que la resi
na de la placa se pueda moldear por colada a una tempera-
tura menor que aproximadamente 46°C.

También se ha propuesto hasta ahora la fabrica-
5 ción de placas de impresión por colada de una solución
reactiva polímera sobre un molde de vinilo, y fotocurando
después la solución colada, para proporcionar la placa.
Aunque esto representa un avance en la fabricación de pla-
cas de impresión polímeras, implica de todas formas la
10 producción inicial de un molde a partir del cual se prepa-
ra finalmente la placa de impresión. La patente de los
EE.UU. 3.479.952 describió tal procedimiento.

Las patentes de los EE.UU. n° 3.674.494, 3.666.461,
3.677.920 y 2.948.611 describen la fabricación de placas
15 de impresión polímeras por fotocurado directo, usando un
negativo que lleva la imagen, evitando así la necesidad de
una preparación inicial del molde. Tal técnica, denominada
en lo sucesivo fotograbado, implica poner un negativo trans-
parente que lleva imagen entre un material de base fotocur-
20 rable y una fuente de radiación actínica. Por activación
de la fuente de radiación se efectúa el curado y la inso-
lubilización del material de base en aquellas regiones en
las que la radiación atraviesa el negativo. Por subsiguien-
te lavado de la placa expuesta, con un líquido adecuado,
25 se pueden eliminar las regiones sin curar del material de

16 AOO-1974

base, dejando una placa acabada. Para proporcionar una placa integral, el material de base polímero se fija ordinariamente a un miembro de soporte, de metal, película o similares, antes del fotograbado.

5 Según la presente invención se proporciona un método de fabricación de una placa de impresión fotogra-
bada, que comprende la etapa de exponer un material de ba-
se fotocurable a radiación actínica procedente de un nega-
tivo que lleva imagen, para fotocurar el material de base,
10 y donde el material de base fotocurable comprende un sis-
tema polímero que contiene predominantemente un prepolíme-
ro extendido con poliol y reticulado con uretano, con gru-
pos terminales insaturados acrílicos o metacrílicos, es-
tando una porción significativa de dichos grupos reticula-
15 da con tetrauretano y extendida con diol, siendo el siste-
ma polímero un sólido sustancialmente exento de pegajosi-
dad a temperatura ambiente, y un líquido de baja viscosi-
dad a una temperatura elevada por debajo de aquella a la
que se inicia la polimerización térmica del mismo, habien-
20 do sido producido el material de base fotocurable por co-
lada de la masa fundida en caliente y subsiguiente solidi-
ficación del sistema polímero.

 Además, según la invención, se proporciona una
placa de impresión fotograbada que comprende un sistema
25 polímero fotocurado, conteniendo el sistema, antes del cu

16 AGO 1974

rado, predominantemente un prepolímero extendido con poli-
liol y reticulado con uretano, con grupos terminales insa-
turados acrílicos o metacrílicos, estando una porción sig-
nificativa de dichos grupos reticulada con tetrauretano y
5 extendida con diol, siendo el sistema polímero sin curar
un sólido sustancialmente exento de pegajosidad a tempera-
tura ambiente, y un líquido de baja viscosidad a una tem-
peratura elevada por debajo de aquella a la que se inicia
la polimerización térmica.

10 Además, según la invención, se proporciona aún
un material de hoja que tiene una superficie sustancial-
mente exenta de pegajosidad, estando definida la superfi-
cie por un sistema polímero de colada de la masa fundida
en caliente, fotopolimerizable, solidificado, con predomi-
15 nantemente un prepolímero reticulado con uretano y exten-
dido con polioliol, que contiene grupos terminales insatura-
dos acrílicos o metacrílicos, estando una porción signifi-
cativa del mismo reticulada con tetrauretano y extendida
con diol, teniendo el sistema polímero una viscosidad de
20 menos de aproximadamente 5000 cps a 100°C, y un Punto de
fusión de al menos 45°C.

Estas y otras características de la invención
se describirán ahora más específicamente con referencia
particular a ejemplos específicos.

25 El material de hoja de base para uso en la téc-



16

nica de fotograbado directo comprende un sistema polímero que tiene una combinación concreta de características de punto de fusión y viscosidad de la masa fundida, conteniendo el sistema un prepolímero reticulado con tetraure-
5 tano y extendido con diol, que tiene grupos terminales in saturados acrílicos o metacrílicos. El punto de fusión de los sistemas polímeros de material de base adecuados está por encima de la temperatura ambiente y por debajo de la temperatura a la que se inicia la polimerización térmica
10 del sistema, de manera que el sistema sea sólido a temperatura ambiente pero pueda ser fundido a líquido de baja viscosidad sin polimerización térmica acompañante. Como se describirá más adelante, también puede haber monómeros reactivos presentes, para hacer el sistema polímero a me-
15 dida para un uso concreto, y para influir sobre sus características de punto de fusión y viscosidad de la masa fundida.

Los sistemas polímeros que tienen tales características de punto de fusión y viscosidad pueden ser fundidos para formar una masa fundida en caliente y ser moldeados luego por colada sobre un miembro de soporte adecuado, tal como una hoja de metal, película o similar. Tras solidificación del sistema polímero, estos constituyen los complejos de hoja básicos para el procedimiento de foto-
20 grabado. Por tener baja viscosidad de la masa fundida, por
25

16 ABO 1974

ejemplo menos de aproximadamente 5000 cps, de preferencia aproximadamente 400-1500 cps, a 100°C (Brookfield con vás tago y velocidad seleccionados para dar medidas que se puedan leer según técnicas normalizadas), se pueden preparar complejos de hoja básica que tienen un espesor exacto, por ejemplo con una tolerancia de $\pm 7,6$ micras, según se requiere en la fabricación de placas de impresión de alta calidad. La baja viscosidad facilita también la adición de sensibilizadores y similares, y ayuda a desgasificar el sistema polímero bajo vacío, siendo esto importante para proporcionar un material de hoja exento de burbujas.

El punto de fusión de los sistemas debe ser generalmente al menos aproximadamente 45°C, y de preferencia al menos aproximadamente 55°C (según se mide en un aparato de punto de fusión Fisher Johns), para asegurar que el material de base solidificado esté sustancialmente exento de pegajosidad a temperatura ambiente, por ejemplo 18-32°C. Por estarlo, el material solidificado puede ser manipulado sin precauciones desusadas, y otros materiales usados en la preparación de la base, para asegurar exactitud, tal como hojas de desprendimiento o similares, pueden ser eliminados fácilmente sin destruir características de superficie. Además, y quizá lo más importante, el negativo que lleva imagen usado en el procedimiento de fotografiado puede ser dispuesto directamente sobre la superficie



del material de base, sin proporcionar espacio alguno entre ellos. Esto, a su vez, refuerza el grado y la precisión de detalle que se pueden obtener en la placa de impresión final.

5 Hasta ahora se ha propuesto la fabricación de
placas de impresión a partir de polímeros que contienen
enlaces de uretano, habiéndose reconocido que el resto de
uretano contribuye a la resistencia mecánica y resistencia
10 al desgaste de las placas. Los sistemas polímeros usados
según la presente invención difieren de aquellos propuestos
anteriormente en que son una "masa fundida en caliente"
y contienen un prepolímero reticulado con tetra-
uretano, que tiene grupos terminales con insaturación
15 acrílica o metacrílica, con un grupo extendedor de diol
formando puente entre los restos interiores de uretano.
La presencia de grupos con insaturación acrílica o meta-
crílica se requiere para proporcionar un sistema fácilmente
fotopolimerizable que pueda ser moldeado por colada como
20 una masa fundida en caliente. Con tales grupos se puede
preparar un sistema polímero de masa fundida en caliente
estable (es decir, sin gelificar), por ejemplo a 100°C,
necesitándose solo un nivel muy bajo de inhibidor de la
polimerización térmica. A su vez, la subsiguiente fotopo-
25 limerización no se inhibe indebidamente, y en consecuencia
no se necesitan grandes cargas de sensibilizador y/o

15 ABR 1974

una radiación excesivamente intensa. El uso de un grupo extendedor difuncional, es decir, un diol, también es importante en un grado algo menor, ya que permite la preparación conveniente de un sistema polímero que tenga una viscosidad de la masa fundida suficientemente baja a 5 100°C, para que sea fácilmente moldeable por colada. Aunque se pueden usar prepolímeros que contengan grupos extendedores de mayor funcionalidad, por ejemplo trioles, en combinación con prepolímeros extendidos con diol, se 10 pueden encontrar dificultades para conseguir un sistema polímero con una viscosidad de la masa fundida en caliente suficientemente baja a una temperatura a la que no tenga lugar polimerización térmica, al tiempo que se proporcione una alta sensibilidad de fotopolimerización. Por 15 tanto, el prepolímero extendido con diol debe estar presente en una cantidad significativa, y el polioliol superior, si se usa, no debe ser tanto que impida que se alcancen las características deseables de viscosidad de la masa fundida o de fotocurado. Típicamente, basado en el tanto 20 por ciento en moles de contenido de prepolímero, el prepolímero que contiene diol será al menos aproximadamente el 35%, y de preferencia será más de aproximadamente el 75%.

La preparación del prepolímero se puede efectuar haciendo reaccionar cantidades sustancialmente equimolares 25 de un poliisocianato con un acrilato o metacrilato de beta-



-hidroxi-alcohilo, para producir un compuesto intermedio que tenga un enlace de uretano situado adyacente al átomo de carbono en posición beta del resto de éster acrílico o metacrílico, y un grupo isocianato sin reaccionar. La reacción se puede efectuar generalmente a una temperatura de aproximadamente 50°C, con un catalizador presente, si es necesario. Luego se puede hacer reaccionar el compuesto intermedio a través de los grupos isocianato sin reaccionar, con un extendedor de poliol, al menos una porción del cual es un diol, para producir el prepolímero terminalmente insaturado, reticulado con uretano. Esta última reacción se efectúa por encima del punto de fusión del sistema, por ejemplo a aproximadamente 100°C, y en presencia de una pequeña cantidad de catalizador de uretano, tal como dilaurato de dibutil-estaño.

Entre los poliisocianatos que se pueden usar para preparar el prepolímero se incluyen el toluendiisocianato (TDI), fenilendiisocianato, difenil-metano-diisocianato (MDI), dicitclohexil-metano-diisocianato, xiliden-diisocianato, hexamtilen-diisocianato, lisina-diisocianato, isoforona-diisocianato y similares. Entre los ejemplos de acrilatos y metacrilatos de beta-hidroxi-alcohilo que se pueden usar se incluyen el acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, y similares.



El compuesto extendedor de poliol puede ser un poliéster o un poliéter. Sin embargo, la longitud de cadena, y a su vez el peso molecular, son importantes para conseguir las propiedades físicas óptimas del sistema polímero y placa curada. Si la longitud de cadena es demasiado corta, la placa resultante será excesivamente frágil. Por otra parte, a medida que aumenta la longitud de cadena se consigue una flexibilidad aumentada, y pueden verse afectados la dureza y el punto de fusión. Además, aumenta la viscosidad del prepolímero fundido sin curar. Se prefieren los dioles que tienen un peso molecular de aproximadamente 200-3000, siendo especialmente preferidos para placas rígidas aquellos que tienen un peso molecular de aproximadamente 400-1000, y los pesos moleculares mayores, por ejemplo 1000-3000, para placas flexibles. Además, para conseguir un alto grado de resistencia a la abrasión superficial en la placa resultante, se prefiere el uso de poliéster-dioles. Se prefieren especialmente los éster-dioles de adipato, ftalato y glutarato saturados, y los dioles de policaprolactona.

Entre los dioles de policaprolactona que se pueden usar se incluyen aquellos suministrados por Unión Carbide bajo la marca registrada "Niax" PCP. Entre los ejemplos representativos de tales dioles se incluyen el "Niax" PCP 0210, un diol de polilactona que tiene un peso molecu-



lar fórmula media de 830, una densidad relativa aparente de 1,073, medida a 55/20°C, un índice medio de hidroxilo de 135 y un intervalo de fusión de 35-45°C; "Niax" PCP 0200, un diol que tiene un peso molecular fórmula media
5 de 1230; y "Niax" PCP 0240, un diol que tiene un peso molecular de 2000.

En la selección de los componentes en partículas del prepolímero se deben considerar varios factores. Entre ellos se incluyen las características de punto de
10 fusión y viscosidad, y los requisitos de propiedades físicas tales como el grado de dureza, la flexibilidad, resistencia, etc, de la placa de impresión final.

Por ejemplo, en la preparación del prepolímero, la selección del diisocianato se debe coordinar con el
15 constituyente diol para conseguir una combinación apropiada de punto de fusión y viscosidad de la masa fundida para el sistema polímero. Así, en los prepolímeros producidos a partir de diisocianatos difícilmente cristalizables (es decir, diisocianatos que por polimerización dan un po
20 límero de baja cristalinidad), tal como el TDI, se debe incluir un diol con restos cristalizables, tales como poliéster-dioles de iso- o tetraftalato, o poliéteres del tipo bisfenol, para tener un punto de fusión suficientemente al
25 to para proporcionar un material exento de pegajosidad a temperatura ambiente. A su vez, el diol concreto debe te-

16 AOO-197

ner un peso molecular suficientemente bajo para que la masa fundida en caliente del sistema polímero tenga una viscosidad apropiada. Se pueden usar éster-dioles tales como éster-dioles de adipato y dioles de caprolactona, y éster-dioles tales como polipropilenglicoles y polietilenglicoles, con diisocianatos más cristalizables, por ejemplo MDI, MDI hidrogenado y hexameten-diiisocianato.

Respecto a los grupos terminales del prepolímero, se prefieren generalmente los acrilatos más que los metacrilatos, dado que se facilita la preparación de prepolímeros de mayor punto de fusión, y se refuerza en general la velocidad del subsiguiente curado en caliente. Además, dado que los grupos metilo colgantes tienden a disminuir el punto de fusión del prepolímero, se prefiere generalmente el acrilato de beta-hidroxi-etilo.

Para inhibir la polimerización térmica indeseable de la masa fundida en caliente se puede incluir en el sistema polímero una pequeña cantidad de un inhibidor, tal como éster metílico de hidroquinona, tolueno-hidroquinona, fenotiazina, ácido mucoclórico, o mezclas de ellos. Análogamente, para reforzar el subsiguiente fotocurado, se puede incluir también un fotoiniciador o sensibilizador, tal como un éster de benzoína, antraquinona, un derivado sustituido de ella, benzofenona, y derivados de los mismos. En la patente de los EE.UU. nº 3.677.920 se des-



criben ejemplos adicionales de inhibidores e iniciadores que se pueden usar.

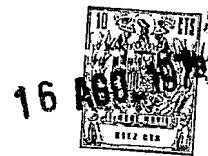
Según la presente invención se puede fabricar una placa de impresión fotograbada usando un material de base preparado a partir de un sistema polímero que contiene, como constituyente fotocurable, simplemente los prepolímeros que se han descrito. Sin embargo, preferiblemente, el sistema polímero contiene otros constituyentes reactivos para obtener las características deseadas de punto de fusión y viscosidad, al tiempo que se consiguen las propiedades físicas deseadas para la placa fotograbada. Estos otros constituyentes reactivos serán denominados en lo sucesivo monómeros reactivos.

Entre los monómeros reactivos que se pueden usar se incluyen los compuestos de diuretano que contienen uno o dos grupos terminales insaturados acrílicos. Tales monómeros se pueden preparar haciendo reaccionar un diisocianato con dos equivalentes de un acrilato de beta-hidroxi-alcoholo, en el caso de los compuestos terminados en dos acrilos, y en los compuestos terminados en uno haciendo reaccionar primero iguales cantidades molares de un diisocianato y un acrilato de beta-hidroxi-alcoholo, y protegiendo luego los grupos NCO- residuales haciéndolos reaccionar con un alcohol saturado. Los monómeros reactivos con insaturación acrílica se prefieren por las razones an

tes expresadas.

Usualmente se incluyen en el sistema polímero monómeros reactivos terminados en dos acrilos, con el fin de reducir la viscosidad de la masa fundida y para proporcionar una superficie de placa de impresión fotograbada más dura; se ha hallado que la presencia de este tipo de monómero ayuda a conseguir un ataque más preciso, y a su vez menor detalle en la placa final. El monómero reactivo con insaturación monoacrílica también reduce la viscosidad de la masa fundida del sistema, y se puede incluir adicionalmente con el fin de elevar el punto de fusión del sistema polímero, para asegurar la solidificación sin pegajosidad a temperatura ambiente. Para este último fin se prefieren los monómeros protegidos en los extremos con alcoholes de cadena corta, por ejemplo metanol y etanol.

El sistema polímero debe ser predominantemente prepolímero, es decir, al menos aproximadamente 50% de prepolímero, basado en el peso combinado de prepolímero y monómero reactivo. Dado que las propiedades físicas básicas de las placas de impresión están proporcionadas por el prepolímero, el contenido de monómero reactivo en el sistema polímero, preferiblemente, no es mayor de aproximadamente 30%. El sistema polímero puede contener también diversas combinaciones de diferentes prepolímeros y monómeros reactivos. Por ejemplo, se ha hallado que los sistemas políme-



ros que contienen ambos tipos antes identificados de monó-
meros reactivos, en proporción en peso de aproximadamente
2-4 partes de monómero terminado en dos acrilos por parte
de monómero terminado en un acrilo, son especialmente úti-
5 les en combinación con prepolímeros que contienen polica-
prolactona, preparados con diisocianatos cristalizables,
para proporcionar sistemas con características de punto
de fusión y viscosidad particularmente deseadas. Las pla-
cas fotograbadas finales resultantes tenían una combina-
10 ción deseable de dureza, resistencia a la abrasión, flexi-
bilidad y resistencia, para imprimir publicaciones de im-
presión tipográfica, que hasta ahora solo se podía obtener
con placas metálicas.

Los siguientes Ejemplos se dan a título de ilus-
15 tración solo. Todas las partes y los tantos por ciento son
en peso, a no ser que se indique lo contrario. Las medidas
de punto de fusión se hacen usando un aparato Fisher Johns,
y la viscosidad es Brookfield.

EJEMPLO I

20 964 partes de "Hylene W" (un diisocianato alifá-
tico vendido por DuPont, del que se cree que es sustancial-
mente el isómero cis de MDI hidrogenado) y 2,28 partes de
dilaurato de dibutil-estaño se calientan hasta 50°C, y se
añaden lentamente 424 partes de acrilato de 2-hidroxi-eti-
25 lo, durante un período de aproximadamente 1 hora, mientras



se mantenía la temperatura a aproximadamente 50-55°C. Subsiguientemente se añade un catalizador de 2,24 partes de dilaurato de dibutil-estaño y 2,28 partes de trifenil-estibina, seguido por adición de 830 partes de diol de polycaprolactona "Niax" PCP 0210 fundido, que se añaden en incrementos de aproximadamente 200 partes durante un período de aproximadamente 1/2 hora, a aproximadamente 60-85°C. Luego se eleva la temperatura a aproximadamente 100°C, y se mantiene durante una hora, tras lo cual se añaden 54 partes de metanol. La temperatura se mantiene a 100°C hasta que el análisis IR indica menos que 0,1% de NCO, y luego se añaden 2,3 partes de ácido mucoclórico, 2,3 partes de éter metílico de hidroquinona como inhibidor, y 2,3 partes de 2-etil-antraquinona como sensibilizador. Por enfriamiento, el sistema polímero forma un sólido exento de pegajosidad que contiene 70 partes de prepolímero y 30 partes de monómero reactivo con insaturación monoacrílica, que tiene un punto de fusión de aproximadamente 93°C y una viscosidad de aproximadamente 1100 cps a 100°C.

20 EJEMPLO II

371 partes de "Hylene W" y 0,59 partes de dilaurato de dibutil-estaño se calientan hasta 50°C, y se añaden lentamente 221 partes de acrilato de 2-hidroxi-etilo durante un período de aproximadamente 1 hora, mientras se mantiene la temperatura a aproximadamente 50-55°C. Subs-



5 guientemente se añaden 1,66 partes de dilaurato de dibutil-
-estaño y 0,83 partes de trifenil-estibina, seguidos por
adición de 240 partes de diol de policaprolactona "Niax"
PCP 0200 fundido, que se añade en dos incrementos en un pe-
ríodo de diez minutos, a aproximadamente 50-70°C. Luego se
eleva la temperatura hasta aproximadamente 100°C, y se man-
tiene hasta que el análisis IR indica menos que 0,1% de
NCO, momento en el que se añaden 0,83 partes de ácido mucó-
clórico, 0,83 partes de éter metílico de hidroquinona y
10 0,83 partes de 2-etil-antraquinona. Por enfriamiento, el
sistema polímero que contiene 70 partes de prepolímero y
30 partes de monómero reactivo con insaturación diacrílica
forma un sólido exento de pegajosidad tras varias horas,
que tiene un punto de fusión de aproximadamente 49°C y una
15 viscosidad a 100°C de aproximadamente 800 cps.

EJEMPLO III

Se prepara un sistema polímero adicional fundien-
do los sólidos preparados en los Ejemplos I y II, para for-
mar masas fundidas en caliente, y mezclando entre sí las
20 masas fundidas en caliente a una proporción en peso de 3
partes del Ejemplo II por una parte del Ejemplo I. El sis-
tema polímero resultante contiene 70% de prepolímero (25%
del cual contiene la polilactona Niax 0210 y 75% el Niax
0200) y 30% de monómero reactivo (75% del cual está termi-
25 nado en dos acrilos y 25% terminado en un acrilo). El sis-



tema así formado es un sólido exento de pegajosidad a tem
peratura ambiente, tiene un punto de fusión de aproximada
mente 58°C y una viscosidad a 100°C de aproximadamente
800 cps.

5

EJEMPLO IV

Se prepara como sigue una placa de impresión:
el sistema polímero del Ejemplo III, tras fundirlo y des-
gasificarlo en una estufa, es moldeado por colada a 100°C
como líquido, sobre una chapa de acero de 0,25 mm de espe-
10 sor como miembro de soporte, cuya superficie ha sido he-
cha áspera mecánicamente y se ha revestido con una capa ad-
hesiva para reforzar la unión del sistema a la chapa. El
adhesivo es uno epoxídico de 2 componentes proporcionado
por CIBA, y contenía 50 partes de cada uno de Araldite
15 6010 y 508, y 13 partes de endurecedor n° 963. Durante la
colada el miembro de soporte se mantiene deprimido por va-
cío, para evitar distorsión, y se dispone sobre el líqui-
do de colada una película de "Mylar", y el complejo se la
mina suavemente hasta un espesor del sistema polímero de
20 0,71 mm, tras lo cual se deja que el sistema solidifique a
temperatura ambiente.

Tras la solidificación, la película de "Mylar"
se separa de la superficie del sistema polímero solidifi-
cado, y es reemplazada por un negativo que lleva imagen.
25 El negativo es llevado hasta íntimo contacto con el siste



ma polímero usando un bastidor de vacío, para minimizar la inhibición por aire en la superficie y perfeccionar la calidad de la reproducción. Tras exposición a radiación ultravioleta durante aproximadamente 14 minutos, usando lámparas Sylvania F30T8 azules de luz negra, separadas aproximadamente 10-13 cm de la superficie del polímero, y en centros de aproximadamente 4,5 cm, el sistema complejo de chapa de acero y resina se pone en un lavador de boquillas pulverizadoras, y se lava con etanol durante aproximadamente 5 minutos, para eliminar del sistema de resina el material sin curar. Luego se expone de nuevo el complejo a radiación ultravioleta durante 10 minutos, se calienta a 77°C durante 15 minutos, y luego se expone de nuevo a radiación durante 20 minutos a esta temperatura, para asegurar un curado sustancialmente completo del sistema.

El examen visual de la placa de impresión así preparada indica que se consiguió una reproducción extremadamente exacta del negativo. Para evaluar el comportamiento en el uso real, la placa fué fijada por adhesión a un soporte de aluminio curvado. Luego se montó el soporte en una prensa, y se usó la placa con éxito para imprimir múltiples copias. La placa preparada como se ha ilustrado en este Ejemplo posee una combinación deseable de las propiedades físicas necesarias para permitir el uso con éxito de la misma en la operación real de impresión de una uni-



dad de impresión tipográfica.

Según una realización preferida de la presente invención, se repitió el Ejemplo IV salvo en que la película de "Mylar" usada tenía un revestimiento muy delgado de una cera de parafina usual, sobre el lado de ella que está en contacto con el sistema polímero. La presencia de este revestimiento de cera pareció ayudar a asegurar un humedecimiento sustancialmente completo y uniforme entre la película de "Mylar" y el polímero de colada, eliminando así sustancialmente la presencia de bolsas de aire entre la película y la resina. Además, cuando la película de "Mylar" fue reemplazada por el negativo, la presencia original de la cera pareció ayudar a eliminar el aire atrapado entre el sistema polímero solidificado y el negativo.

15

EJEMPLO V

315 partes de "Hylene W" y 0,98 partes de dilaurato de dibutil-estaño se calientan hasta 50°C, y se añaden lentamente 138,5 partes de acrilato de hidroxietilo durante un período de aproximadamente 1 hora, mientras se mantiene la temperatura a aproximadamente 50-55°C. Subsecuentemente se añade un catalizador de 0,98 partes de dilaurato de dibutil-estaño y 0,98 partes de trifenil-estibina, seguido por adición de 500 partes de diol de polycaprolactona "Niax" PCP 0240 fundido, que se añade en incrementos durante un período de aproximadamente 1/2 hora,

25

16 ABR 1974

a aproximadamente 60-85°C. (Manténgase de 70 a 80°C duran
te una hora). Añádanse luego 0,98 partes de dilaurato de
dibutil-estaño. Añádanse luego 32 partes de etanol. Luego
se eleva la temperatura hasta aproximadamente 100°C hasta
5 que el análisis IR indica menos de 0,1% de NCO, momento
en el que se añaden 0,98 partes de ácido mucoclórico, 0,98
partes de éter metílico de hidroquinona como inhibidor, y
0,98 partes de 2-etil-antraquinona como sensibilizador.
Por enfriamiento, la mezcla de reacción que contiene 70
10 partes de prepolímero y 30 partes de monómero reactivo
terminado en un acrílo forma un sólido exento de pegajosi
dad que tiene un punto de fusión de aproximadamente 75°C.

EJEMPLO VI

262 partes de "Hylene W", 0,91 partes de dila
15 urato de dibutil-estaño y 0,91 partes de trifenil-estibi
na se calientan hasta 50°C, y se añaden lentamente 115 par
tes de acrilato de hidroxietilo durante un período de
aproximadamente 1 hora, mientras se mantiene la temperatu
ra a aproximadamente 50-55°C. Subsiguientemente se añaden
20 0,91 partes de dilaurato de dibutil-estaño, seguido por
adición de 503 partes de Pluronic L-64, copolímero diol de
óxido de etileno (60% en moles) y óxido de propileno (peso
molecular 1750), a aproximadamente 55°C. Luego se eleva la
temperatura hasta aproximadamente 100°C, y se mantiene du
25 rante una hora, tras lo cual se añaden 29 partes de etanol

16 AGO 1974

anhidro. Tras indicar el análisis IR menos de 0,1% de NCO, se añaden 0,91 partes de éter metílico de hidroquinona, 0,91 partes de 2-etil-antraquinona y 0,91 partes de fenotiazina como inhibidor. Por enfriamiento, la mezcla de reacción, que contiene 70 partes de prepolímero y 30 partes de monómero reactivo con insaturación monoacrílica, forma un sólido exento de pegajosidad que tiene un punto de fusión de 55°C.

EJEMPLO VII

10 Se preparan placas de impresión a partir de cada uno de los sistemas de resina de los Ejemplos V y VI. Los sistemas polímeros del Ejemplo V y VI son moldeados por colada a 100°C, como líquidos, sobre miembros de soporte de hoja de "Mylar", de 0,1 mm de espesor que se mantienen deprimidos por vacío, y cuyas superficies han sido
15 revestidas con una capa adhesiva (Bostik nº 7660, véase Ej. XVII), para reforzar la unión de los sistemas a las hojas. Sobre los líquidos de colada se sitúa un papel de desprendimiento tratado con silicona, y los complejos se laminan suavemente hasta un espesor de sistema polímero de
20 0,5 mm, tras lo cual se deja que los sistemas solidifiquen a temperatura ambiente.

Tras la solidificación, el papel de desprendimiento es separado de las superficies de los sistemas polímeros solidificados, y es reemplazado por un negativo
25

16 ABO 1974

que lleva imagen, que es llevado a íntimo contacto con los sistemas en un bastidor de vacío. Tras exposición a radiación ultravioleta durante aproximadamente 10 minutos, usando lámparas F30T8 azules de luz negra, separadas aproximadamente 10-13 cm de la superficie del polímero y en centros a aproximadamente 4,5 cm, los sistemas complejos de hoja de "Mylar y resina son puestos en una unidad de lavado por ultrasonidos, y se lavan con solución detergente ("Voronio" N-30-7 y Tide) acuosa caliente (aproximadamente 77°C), durante aproximadamente 5 minutos, para eliminar de los sistemas de resina el material sin curar. Luego se exponen de nuevo los complejos a radiación ultravioleta durante 10 minutos, se calientan a 77°C durante 15 minutos y se vuelven a exponer a radiación durante 20 minutos a esta temperatura, para asegurar un curado sustancialmente completo del sistema.

El examen visual de las placas de impresión así preparadas indica que se consiguió una reproducción extremadamente exacta del negativo. Para evaluar el comportamiento en el uso real, las placas fueron fijadas por adhesión a una banda continua de "Mylar", y se usaron las placas con éxito en la impresión de múltiples copias en una prensa Cameron.

Los siguientes Ejemplos VIII y IX, igual que el Ejemplo VI, ilustran la preparación de sistemas polímeros



usando poliéster-dioles.

EJEMPLO VIII

282 partes de "Hylene W" y 2 partes de dilaurato de dibutil-estaño se calientan hasta 50°C, y se añaden
5 lentamente 124 partes de acrilato de hidroxietilo durante un período de aproximadamente 1 hora, mientras se mantiene la temperatura a aproximadamente 50-55°C. Subsiguientemente se añaden 502,1 partes de diol de polietilenglicol "Carbowax" 1540 de Unión Carbide (peso molecular =
10 1500), a aproximadamente 55°C. Luego se eleva la temperatura hasta aproximadamente 100°C, y se mantiene durante una hora, tras lo cual se añaden 32,2 partes de etanol anhidro. Tras indicar el análisis IR menos de 0,1% de NCO, se añade 1 parte de éter metílico de hidroquinona, 1 parte
15 de 2-etil-antraquinona y 1 parte de ácido mucoclórico. Por enfriamiento, la mezcla de reacción que contiene 70 partes de prepolímero y 30 partes de monómero reactivo con insaturación monoacrílica forma un sólido exento de pegajosidad que tiene un punto de fusión de 50°C.

20

EJEMPLO IX

324 partes de "Hylene W" y 2 partes de dilaurato de dibutil-estaño son calentadas hasta 50°C, y se añaden
lentamente 142 partes de acrilato de hidroxietilo durante un período de aproximadamente 1 hora, mientras se mantiene
25 la temperatura a aproximadamente 50-55°C. Subsiguientemente-

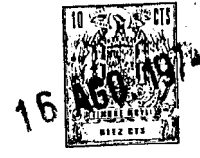


16

te se añaden 506 partes de diol de polipropilenglicol (pe
so molecular 2000) a aproximadamente 55°C. Luego se eleva
la temperatura hasta aproximadamente 100°C, y se mantiene
durante una hora, tras lo cual se añaden 34,95 partes de
5 etanol anhidro. Tras indicar el análisis IR menos de 0,1%
de NCO, se añaden 1 parte de éter metílico de hidroquino-
na y 1 parte de 2-etil-antraquinona. Por enfriamiento, la
mezcla de reacción que contiene 70 partes de prepolímero
y 30 partes de monómero reactivo con insaturación monoacrí-
10 lica forma un sólido exento de pegajosidad, que tiene un
punto de fusión de 82°C.

EJEMPLO X

Se calientan 171 partes de TDI hasta 50°C, y se
añaden lentamente 141,5 partes de metacrilato de hidroxi-
15 -propilo, durante un período de aproximadamente 1 hora,
mientras se mantiene la temperatura a aproximadamente
50-55°C. Subsiguientemente se añade un catalizador de 0,56
partes de dilaurato de dibutil-estaño y 0,56 partes de tri-
fenil-estibina, seguido por adición de 236 partes de poli-
20 éster-diol de ácido isoftálico, fundido, y 1,6-hexano-diol
(índice de OH = 119; peso molecular = 950), que se añade
en incrementos durante un período de aproximadamente 1/2
hora, a aproximadamente 60-80°C. Luego se mantiene la tem-
peratura durante una hora, y se añaden 15,5 partes de meta-
25 nol, y se mantiene a 80°C durante 2 horas. Tras indicar el



análisis IR menos de 0,1% de NCO, se añaden 0,56 partes de éter metílico de hidroquinona como inhibidor y 1,4 partes de éter de butil-benzoína (Trigonal 14) como sensibilizador. Por enfriamiento, el sistema polímero (70 partes de prepolímero y 30 partes de monómero reactivo terminado en un acrílico) forma un sólido exento de pegajosidad, útil como material de base fotocurable para placa de impresión.

Los Ejemplos XI-XIII ilustran más la preparación de sistemas polímeros útiles formados con poliéster-dioles.

EJEMPLO XI

336 partes de hexametileno-diisocianato y 2,24 partes de dilaurato de dibutil-estaño se calientan hasta 50°C, y se añaden lentamente 232 partes de acrilato de hidroxietilo durante un período de aproximadamente 1 hora, mientras se mantiene la temperatura a aproximadamente 50-55°C. Luego se añaden 2,2 partes de tolueno-hidroquinona (THQ), y esta es seguida por adición de 556 partes de poliéster-diol de ácido adípico y dietilenglicol (índice de OH = 202; peso molecular = 560), que se añaden en incrementos durante un período de aproximadamente 1/2 hora, a aproximadamente 60-80°C, y luego se mantiene la temperatura a 80°C hasta que el análisis IR indica menos de 0,1% de NCO. Luego se añaden 1,32 partes de 2-etil-antraquinona. Por enfriamiento, el polímero forma un sólido exento de pegajosidad que tiene un punto de fusión de aproximadamente

16 AGO. 1974

50°C.

EJEMPLO XII

Se repite el Ejemplo XI, salvo en que el isocianato es 528 partes de Hylene W, y solo se usan 0,26 partes de THQ. El sistema polímero resultante tiene un punto de fusión de aproximadamente 65°C.

EJEMPLO XIII

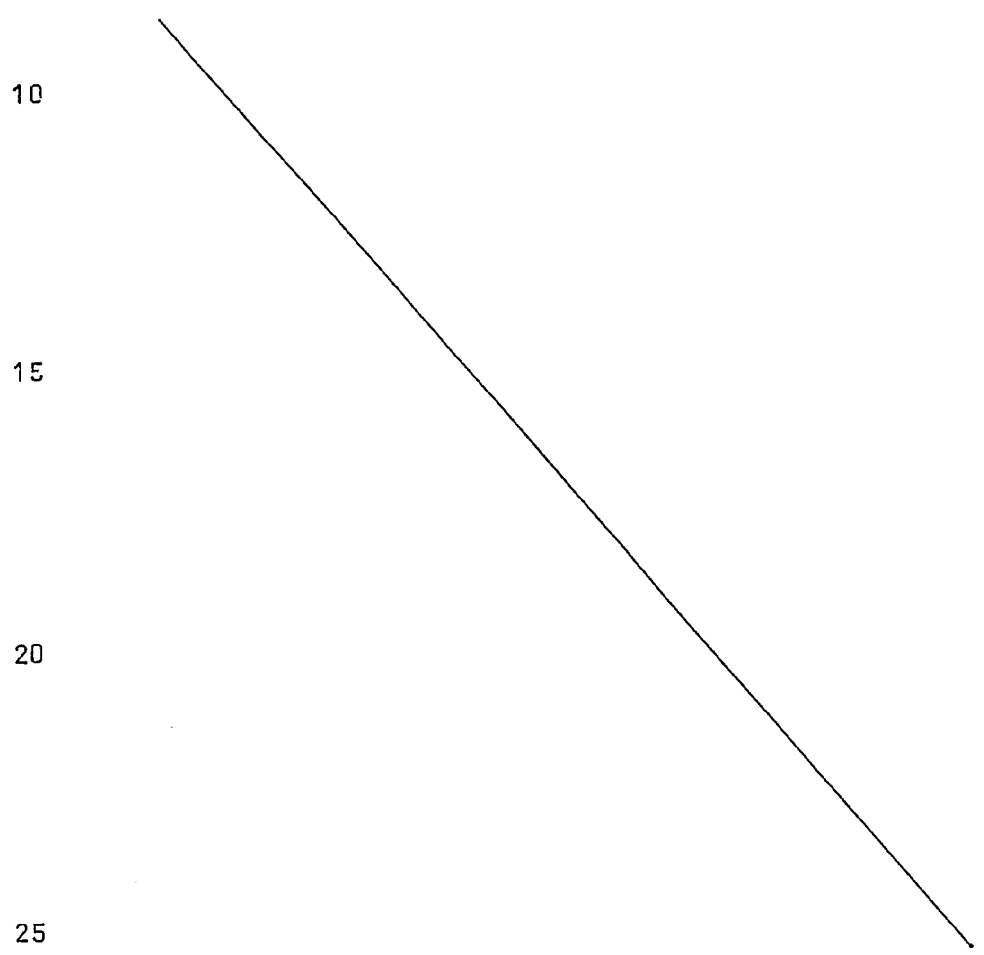
228 partes de MDI y 0,57 partes de dilaurato de dibutil-estaño se calientan hasta 50°C, y se añaden lentamente 131 partes de metacrilato de hidroxipropilo, durante un período de aproximadamente 1 hora, mientras se mantiene la temperatura a aproximadamente 50-55°C. Subsiguientemente se añaden 0,57 partes de dilaurato de dibutil-estaño y 0,57 partes de trifenil-estibina, seguidas por adición de 200 partes de diol de policaprolactona "Niax" PCP 0210 fundido y 13 partes de metanol, que se añaden durante un período de 1/2 hora, a aproximadamente 75°C. La temperatura se mantiene durante una hora, y luego se añaden 0,57 partes de ácido mucoclórico, 0,57 partes de éter metílico de hidroquinona y 0,57 partes de 2-etil-antraquinona. Por enfriamiento, la mezcla de reacción, que contiene 70 partes de prepolímero, forma un sólido exento de pegajosidad.

EJEMPLO XIV

Se prepararon cuatro sistemas polímeros diferentes en cuanto a monómero reactivo y contenido del mismo, y

16 AGO 1974

que tenían un prepolímero formado a partir de "Hylene W",
acrilato de hidroxí-étilo (HEA) y "Niax" PCP 0240. Los sis
temas fueron moldeados por colada como masas fundidas en
caliente, en películas, y se solidificaron y luego se foto
5 polimerizaron bajo sustancialmente las mismas condiciones.
La Tabla I ilustra los puntos de fusión de los respectivos
sistemas, y la dureza (durómetro Shore D) de las películas
curadas.



16



TABLA I

<u>Sistema</u>	<u>Monómero reactivo</u>	<u>% de monómero en el sistema</u>	<u>Punto de fusión del sistema</u>	<u>Dureza de la película</u>
A	"Hylene W"-HEA-etanol	15	62°C	25
B	El mismo	30	78°C	32
C	El mismo	50	91°C	51
D	HEA-"Hylene W"-HEA	30	39°C	54

Los siguientes Ejemplos XV y XVI ilustran la preparación de sistemas polí-
meros que contienen prepolímeros extendidos tanto con diol como con triol.



EJEMPLO XV

Se calientan a 50°C 482 partes de "Hylene W" y 0,69 partes de dilaurato de dibutil-estaño, catalizador de uretano, en presencia de 212 partes de acrilato de 2-
5 -hidroxi-etilo, durante aproximadamente 1 hora 45 min. Subsiguientemente se añaden 2,08 partes de dilaurato de dibutil-estaño, seguido por la adición por incrementos de 290 partes de "Niax" PCP 0210 y 30 partes de "Niax" PCP 0301 (un triol de policaprolactona, peso molecular =
10 300), durante un período de aproximadamente 45 min, a aproximadamente 90-95°C. Luego se mantiene la temperatura durante aproximadamente una hora 15 min, tras lo cual se añaden 2,7 partes de metanol anhidro. Luego se mantiene la temperatura a 95°C hasta que el análisis IR indica
15 menos de 0,1% de NCO, y entonces se añaden 1,04 partes de éter monometílico de hidroquinona, 1,05 partes de ácido mucoclórico y 1,05 partes de 2-etil-antraquinona. Por enfriamiento, el sistema polímero forma un sólido exento de pegajosidad, que contiene 70% de prepolímero combinado
20 extendido con diol y triol, y 30% de monómero reactivo.

EJEMPLO XVI

Se repite el Ejemplo XV, salvo en que el poliol
añadido es 124 partes de "Niax" 0210 y 210 partes de
25 "Niax" PCP 0310 (un triol de policaprolactona, peso mole

16 AGO 1974



cular = 900). El sistema polímero resultante es un sólido exento de pegajosidad a temperatura ambiente, que contiene 70% de prepolímero y 30% de monómero reactivo.

Basado en el prepolímero, el contenido extendido con diol, en base molar, de los sistemas prepolímeros de los Ejemplos XV y XVI es aproximadamente 77% y 40%, respectivamente.

Como será evidente para los expertos en la técnica de la fotopolimerización, la radiación ultravioleta antes ilustrada es una radiación de baja intensidad, en comparación, por ejemplo, con lámparas de mercurio de alta presión y similares, o los arcos de plasma de flujo en remolino según se describen en la patente de los EE. UU. 3.700.643. El uso de radiación de baja intensidad, tal como la proporcionada por lámparas fluorescentes, es deseable para formar placas de impresión fotograbadas, por varias razones. Una es que durante la exposición el sistema polímero, y particularmente el negativo en contacto con su superficie, permanece frío, por ejemplo a menos de aproximadamente 40°C, evitando así una tendencia a pegarse al negativo que podría tener como resultado una distorsión por punteado. Además, el uso de radiación de baja intensidad tiende a hacer mínima la presencia de demasiada exposición perjudicial de la placa en zonas en que no se desea, y la formación de puentes entre puntos; Da-



do que las reproducciones de buena calidad en múltiples colores requieren unas placas que contengan puntos de pequeñas dimensiones con un relieve profundo, por ejemplo profundidades mayores de aproximadamente 0,6 mm, el uso
5 de radiación de baja intensidad para preparar tales placas puede presentar un problema. En este sentido, se ha hallado que con relieve profundo las bases de los puntos están insuficientemente curadas, y durante el rebaje tiene lugar una pérdida por lavado. Con puntos de grandes
10 dimensiones esto no constituye problema serio. Sin embargo, la existencia de rebaje en puntos de pequeñas dimensiones es indeseable, ya que ello puede debilitar materialmente al punto en la base, y conducir a pérdida de adhesión al miembro de soporte.

15 La presente invención proporciona también un método para fabricar placas de impresión fotograbadas que tienen relieve profundo, con puntos de pequeñas dimensiones, al tiempo que se evita el rebaje. Simultáneamente, se puede usar radiación de baja intensidad con los sistemas
20 polímeros ilustrados. Así, el material de base se puede unir al miembro de soporte por una resina de unión-revestimiento prepolimerizada fijada al miembro de soporte, y que tiene una superficie expuesta reactiva que es fotopolimerizable con el material de base.

25 En una realización, el material de base es mol

16 JUN 1974

deado por colada como masa fundida en caliente, sobre un complejo de miembro de soporte de resina de unión-revestimiento, de superficie reactiva, prepolimerizada, se solidifica y se sitúa adecuadamente el negativo que lleva imagen. Por exposición del complejo resultante a radiación actínica no solo se polimeriza el propio material de base en aquellas regiones en que la radiación atraviesa el negativo, sino que adicionalmente se efectúa una interpolimerización en la interfase de material de base-unión-revestimiento, aunque se use radiación de muy baja intensidad y el espesor del material de base sea mayor que aproximadamente 0,6 mm. Por subsiguiente lavado no tiene lugar rebaje de los puntos, ya que la interpolimerización hace que la base del punto quede, en efecto, anclada en la resina de unión-revestimiento. La resina de unión-revestimiento polimerizada se fija al miembro de soporte, y queda sustancialmente sin afectar por el lavado.

Como será evidente de lo que antecede, la resina de unión-revestimiento debe ser polimerizable, para resistir al lavado, y sin embargo, tras la polimerización, debe proporcionar una superficie reactiva para la interpolimerización con el material de base. Además, dado que la unión-revestimiento polimerizada forma parte integrante de los puntos y demás elementos de impresión en la placa acabada, ha de tener una resistencia y similares adecuada.

16 ABO 1974

Son características adicionales importantes que sea capaz de ser fijada al miembro de soporte con un espesor controlado con exactitud, que preferiblemente es del orden de menos que aproximadamente 0,25 mm, y debe ser flexible tras la polimerización, debido a que en la placa acabada está generalmente presente como capa continua.

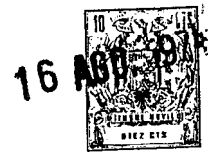
Como resinas de unión-revestimiento se pueden usar sistemas polímeros insaturados acrílicos o metacrílicos, polimerizables, que contienen uretano. En particular, son ejemplos de resinas de unión-revestimiento preferidas los prepolímeros reticulados con uretano y extendidos con poliol que tienen grupos terminales insaturados acrílicos o metacrílicos, antes descritos. Los prepolímeros se pueden usar como tales o en combinación con otros monómeros reactivos, para conseguir una viscosidad apropiada para colada, y similares. Además, dado que la resina de unión-revestimiento constituye en general solo una pequeña porción de la placa acabada, y está dispuesta hacia dentro de la superficie de impresión de la misma, la coordinación entre selección de monómero, peso molecular, etc, que es importante para preparar el sistema polímero de material de base, tiene usualmente menos significado respecto a la resina de unión-revestimiento. Además, se debe apreciar que, respecto a la resina de unión-revestimiento, no hay necesidad de que sea moldeada por colada



como masa fundida en caliente, ni, debido a que la resina no está en contacto con el negativo que lleva imagen, que sea capaz de solidificar a sólido exento de pegajosidad.

De hecho, se puede usar ventajosamente el moldeo por colada a temperatura ambiente de la resina de unión-revestimiento disuelta en un disolvente, para conseguir espesores de colada exactos. Preferiblemente, para evitar problemas de manipulación de disolvente evaporado, los disolventes usados son polimerizables con el prepolímero, y pueden comprender, por ejemplo, monómeros aromáticos líquidos insaturados, monómeros de acrilato y metacrilato líquidos, etc. La Solicitud de patente pendiente de los EE.UU., serie nº 320.626, ilustra un cierto número de sistemas de resina de unión-revestimiento, moldeables por colada en solución, que se pueden usar, basados en prepolímeros de uretano con insaturación acrílica o metacrílica.

Una razón de que se prefieran los prepolímeros con insaturación acrílica o metacrílica es que usualmente pueden ser curados con facilidad para dar una película de unión-revestimiento prepolimerizada, con una superficie reactiva que es fotopolimerizable con el sistema polímero de material de base aquí descrito. Dado que la presencia de oxígeno inhibe mucho la fotopolimerización de grupos terminales acrílicos o metacrílicos insaturados, se pue-



de preparar una unión-revestimiento prepolimerizada que
 tiene una superficie reactiva fotopolimerizando una pelí-
 cula de colada de los prepolímeros antes descritos, en
 presencia de aire. Por exposición a radiación actínica se
 5 inhibe la polimerización superficial, debido al oxígeno
 del aire, pero se efectúa la polimerización dentro de la
 película, hacia dentro respecto a su superficie, particu-
 larmente cuando el prepolímero ha sido desgasificado pa-
 ra eliminar el oxígeno disuelto, antes de la colada.

10 La fabricación de placas de impresión que tie-
 nen un "atado-revestimiento" se ilustra en los Ejemplos
 XVII-XX.

EJEMPLO XVII

Se prepara como sigue una resina de unión-reves-
 15 timiento: se calientan hasta 50°C 14,12 partes de toluen
 diisocianato y 0,1 partes de trifenilestibina, y se aña-
 den lentamente 9,42 partes de acrilato de hidroxí-etilo,
 durante un período de varias horas, mientras se mantiene
 la temperatura a aproximadamente 50-60°C. Luego se aña-
 20 den 0,2 partes de dilaurato de dibutil-estaño, seguido
 por la adición en incrementos de 33,68 partes de "Niax"
 PCP 0210 fundido, durante un período de aproximadamente
 media hora. Luego se eleva la temperatura hasta aproxima-
 damente 100°C y se mantiene hasta que el análisis IR indi-
 ca menos que 0,1% de NCO, tras lo cual se añaden 9,4 par-
 25 tes de acrilato de hidroxí-etilo, 19,02 partes de triacri



lato de trimetilol-propano, 4,67 partes de acrilato de
2-etilhexilo, y un sistema sensibilizador de 1,9 partes
de benzofenona y 2,8 partes de metil-dietanol-amina. El
sistema prepolímero resultante es una solución líquida
5 transparente de baja viscosidad a temperatura ambiente.

EJEMPLO XVIII

La solución del Ejemplo XVII es aplicada a ro-
dillo como revestimiento, con un espesor de aproximada-
mente 0,05 mm, sobre dos miembros de soporte, siendo uno
10 una película de policarbonato ("Lexan", de General Elec-
tric) de 0,1 mm, y el otro una chapa de acero de 0,25 mm,
limpiada con disolvente. Ambos miembros de soporte tienen
un revestimiento adhesivo de aproximadamente 38 micras.
El adhesivo usado para el acero es alquídico reticulable
15 con melamina, exento de aceite, XR 19-656-98 de Freeman
Chemical Company, el cual, tras aplicación a la chapa, es
cocido a 177°C durante 30 min. Para la película se usa ad-
hesivo Bostik nº 7660, de USM Corporation, el cual, tras
aplicación, es secado al aire durante aproximadamente 20
20 min. Tras aplicar como revestimiento la solución de pre-
polímero sobre los miembros de soporte, la superficie ex-
puesta de la solución es irradiada en aire durante apro-
ximadamente 2 min, usando las luces negras antes especi-
ficadas. Por exposición, la solución "toma cuerpo", pero
25 tiene una superficie pegajosa, que indica grupos acríli-



cos sin reaccionar.

EJEMPLO XIX

Para uso con los compuestos que contienen unión-revestimiento, del Ejemplo XVIII, se prepara un material

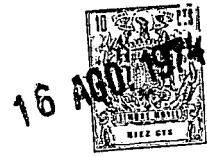
5 de base fotocurable, de la siguiente manera: 44,02 partes de "Hylene W", 0,1 partes de dilaurato de dibutil-estaño, catalizador de uretano, y 0,1 partes de trifenil-estibina se calientan hasta 50°C en presencia de 0,001 partes de Antiespumante "A" de silicio de Dow Corning, y se añaden

10 lentamente 19,4 partes de acrilato de 2-hidroxi-etilo, durante un período de aproximadamente 1 hora, mientras se mantiene la temperatura a aproximadamente 50-55°C. Subsiguientemente se añaden 0,1 partes de dilaurato de dibutil-estaño y 0,01 partes de tolueno-hidroquinona, seguido

15 por adición en incrementos de 21,56 partes de "Niax" PCP 0200 fundido y 9,13 partes de "Niax" PCP 0210, durante un período de aproximadamente media hora, a aproximadamente 60-85°C. Luego se eleva la temperatura hasta aproximadamente 100°C y se mantiene durante aproximadamente una ho-

20 ra, tras lo cual se añaden 0,61 partes de metanol y 5,3 partes de acrilato de 2-hidroxi-etilo. Luego se mantiene la temperatura a 100°C hasta que el análisis IR indica menos de 0,1% de NCO, y después se añaden 0,1 partes de éter monometílico de hidroquinona, 0,05 partes de fenotiazina y 0,1 partes de 2-etil-antraquinona. Por enfria-

25



miento, el sistema polímero forma un sólido exento de pegajosidad que es sustancialmente idéntico, en contenido de prepolímero y monómero, al sistema mezclado del Ejemplo III.

5

EJEMPLO XX

El sistema polímero del Ejemplo XIX es moldeado por colada, como se ha ilustrado antes, a 100°C, directamente sobre los complejos de unión-revestimiento del Ejemplo XVIII, hasta un espesor de 0,69 mm, usando una película de "Mylar", se solidifica, y luego se preparan placas de impresión completas según el método expuesto en el Ejemplo IV. Las placas así preparadas ponen de manifiesto que no hay sustancialmente nada de rebaje de puntos tras lavado, estando la base de los puntos reticulada con y firmemente anclada en las delgadas capas de unión-revestimiento continuas que se adhieren a los miembros de soporte.

10

15

20

25

Se ha hallado que por colada previa de una película sólida del material de base fotocurable, y adhiriendo luego la película al miembro de soporte de manera que la superficie superior de la película, según es moldeada por colada, esté dispuesta hacia dentro de la superficie de impresión de la placa completada, se pueden obtener características de superficie de placa de impresión excepcionalmente buenas. Dado que el material de base fotocura



ble es generalmente moldeado por colada horizontalmente, como masa fundida en caliente, el aire presente durante la colada tenderá a emigrar a la superficie superior, y en la solidificación puede quedar atrapado mecánicamente, en efecto, en y muy próximamente adyacente a esta superficie. La presencia de tal aire atrapado puede inhibir la fotopolimerización, y cuando está presente en la superficie en contacto con el negativo puede tener como resultado un curado superficial inadecuado y el resultado picado de la superficie de impresión. Como se ilustra en los siguientes Ejemplos XXI-XXIV, se puede reducir la probabilidad de que esto suceda.

EJEMPLO XXI

El sistema polímero del Ejemplo XIX es moldeado por colada horizontalmente, a 100°C, entre una hoja inferior de película de "Mylar", mantenida deprimida por vacío, y una hoja superior de papel de desprendimiento tratado con silicona, y se lamina suavemente hasta un espesor de sistema polímero de aproximadamente 0,43 mm. Tras la solidificación, el papel de desprendimiento se separa del complejo de "Mylar"-sistema polímero.

EJEMPLO XXII

Se prepara un complejo de miembro de soporte-unión-revestimiento, como se ilustra en los Ejemplos XVII y XVIII, salvo en que el miembro de soporte que se

16 APT 1974

usa es una chapa de acero de 0,25 mm limpiada electrolíticamente, y la adhesión a la unión-revestimiento se efectúa con una formulación de resina de vinilo carboxilada "Bakelite", de Unión Carbide, por ejemplo la dada en la Tabla I del Boletín F-42583 de Unión Carbide, usando una mezcla 50:50 de VMCH y VYHH. Antes de la aplicación de la resina de unión-revestimiento, el adhesivo se curó a 77°C durante aproximadamente 10 minutos.

EJEMPLO XXIII

Se prepara un sistema polímero sustancialmente de la misma manera que en el Ejemplo XIX, salvo en que se añaden 0,1 partes de 2-cloro-antraquinona una vez completada la reacción de polimerización, en vez de la mezcla de éter monometílico de hidroquinona, fenotiazina y 2-etil-antraquinona allí identificada. Además, durante la reacción no se añade tolueno-hidroquinona. La 2-cloro-antraquinona se añade como dispersión en 0,1 partes de dimetacrilato de poliglicol.

EJEMPLO XXIV

La preparación de una placa se efectúa por colada a 100°C del sistema polímero del Ejemplo XXIII, sobre el complejo de unión-revestimiento del Ejemplo XXII. El compuesto de "Mylar"-sistema polímero del Ejemplo XXI se sitúa sobre el líquido de colada, con la superficie de "Mylar" expuesta, y la estructura se lamina suavemente

16 APR 1974
100-100000
FBI

hasta un espesor de sistema polímero combinado (Ejemplos XX y XXIII) de aproximadamente 0,69 mm, tras lo cual se efectúa la solidificación a temperatura ambiente.

5 Según el método antes ilustrado, luego se separa la película de "Mylar" y se la reemplaza por un negativo, se irradia la estructura, se somete a lavado, y se cura finalmente. La placa resultante tiene las propiedades ventajosas antes descritas, y además una superficie de impresión excepcionalmente lisa y exenta de picadura.

10 Aunque el curado ha sido ilustrado bajo ciertas condiciones, se debe entender que los materiales de base, en general, pueden ser fotopolimerizados por radiación actínica que tenga longitudes de onda por debajo de aproximadamente 7000 Ångstroms, y en general entre aproximadamente 2000 y 5000 Ångstroms. Además, aunque el uso de radiación de baja intensidad, tal como la proporcionada por lámparas UV fluorescentes, es particularmente ventajosa para la preparación de placas de impresión de fotograbado, en general se pueden usar para curar el material
15 otras fuentes de radiación actínica, tales como lámparas de arco de carbono, fuentes de arco de plasma, lámparas de mercurio de presión super alta, lámparas de mercurio de alta presión, lámparas de mercurio de baja presión, lámparas de xenón, luz solar, y similares. Respecto a la
20 fabricación de placas de impresión de fotograbado, tam-
25



19 NOV. 1975

bién se debe entender que se puede usar radiación de alta intensidad, particularmente si se emplean tiempos de exposición adecuadamente cortos, o medios apropiados de eliminación de calor o de filtración.

5 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 8 de Junio de 1973, bajo el Nº 368.326, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- REIVINDICACIONES -

15

20 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25 1ª.- Un método de fabricación de una placa de impresión fotograbada, caracterizado porque se

17.10.75



19 NOV. 1975

5 fotocura con radiación actínica procedente de un negativo que lleva imagen, un sistema polímero que contiene predominantemente un prepolímero reticulado con uretano y extendido con poliol, con grupos terminales insaturados acrílicos o metacrílicos, estando una porción significativa de dichos grupos reticulada con tetrauretano y extendida con diol, siendo el sistema polímero sin curar un sólido sustancialmente exento de pegajosidad a temperatura ambiente, y un líquido de baja viscosidad a una temperatura elevada por debajo de aquella a la que se inicia la polimerización térmica.

10
15 2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el sistema polímero tiene una viscosidad de menos de aproximadamente 5000 cps a 100°C, y un punto de fusión de al menos 45°C.

20 3ª.- Un método según la reivindicación 2ª, caracterizado porque en el sistema polímero antes de curar incluye un monómero reactivo que contiene diuretano, por ejemplo un monómero reactivo que contiene al menos un grupo terminal insaturado acrílico cuando el prepolímero está reticulado con tetrauretano, extendido con diol y contiene grupos terminales insaturados acrílicos.

25 4ª.- Un método según la reivindicación 3ª, caracterizado porque el prepolímero y el monó-

~~17-10-75~~

19 NOV 1975

mero reactivo se preparan a partir de un diisocianato cristalizable, por ejemplo difenilmetano-diisocianato, y acrilato de beta-hidroxi-etilo.

5 5a.- Un método según la reivindicación
3a, caracterizado porque el diol es un poliéster-diol que tiene un peso molecular de aproximadamente 200 a 3000, por ejemplo un diol de policaprolactona, conteniendo el sistema polímero, por ejemplo, al menos dos tipos de monómeros reactivos que contienen diuretano, con
10 teniendo uno dos grupos terminales insaturados acrílicos, y conteniendo el otro un grupo terminal insaturado acrílico y un grupo terminal formado por reacción de un grupo NCO con un alcohol de cadena corta.

15 6a.- Un método según la reivindicación
4a, caracterizado porque el diol es una policaprolactona o un copolímero de óxido de etileno-óxido de propileno que tiene un peso molecular de aproximadamente 1000 a 3000, y el diisocianato es, por ejemplo, difenilmetano-diisocianato hidrogenado, conteniendo el monómero
20 reactivo, por ejemplo, grupos terminales insaturados acrílicos cuando el diol es la policaprolactona, y un grupo terminal formado por reacción de un grupo NCO con un alcohol de cadena corta, cuando el diol es el copolímero.

25 7a.- Un método según cualquiera de las

17 10 75

19 NOV 1975

reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque el sistema polímero se vierte en forma de masa fundida caliente del mismo antes de curar con radiación actínica procedente de un negativo que lleva imagen.

5 8ª.- Un método de fabricación de una placa de impresión fotografada.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de cuarenta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,
P.A. 19 NOV. 1975

Fernando de Elizaburu
Por Poder.

15

20

25

17.10.75
EAS.-